

Title	酸素欠損を含んだ遷移金属酸化物のヘテロ構造による物性制御の研究( Abstract_要旨 )
Author(s)	平井, 慧
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2015-03-23
URL	<a href="http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18820">http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18820</a>
Right	学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2015/12/01に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

京都大学	博 士 ( 理 学 )	氏名	平 井 慧
論文題目	酸素欠損を含んだ遷移金属酸化物のヘテロ構造による物性制御の研究		
(論文内容の要旨)			
<p>遷移金属酸化物のヘテロ接合に関する研究は盛んに行われており、基板からのストレインによる格子歪みやヘテロ構造化に起因する界面構造の変化による物性制御に関しての多くの報告がある。しかしながら、これまでの薄膜ヘテロ接合の研究は主として酸素欠損のない酸化物を対象としており、酸素欠損ペロブスカイト構造酸化物のヘテロ構造化による新機能開拓や物性制御に関する研究はほとんど例がない。本論文では、酸素欠損ペロブスカイト <math>\text{SrFeO}_x</math> に着目し、この材料の薄膜ヘテロ構造を作製し、ヘテロ化に起因する接合界面での構造変化による薄膜物性、および界面物性の制御を実証するものである。</p>			
<p>1. <math>\text{SrFeO}_{2.5}</math> 薄膜における面内の異方的な格子緩和</p> <p>本研究では、酸素欠損配列が秩序化しているブラウンミレライト構造<math>\text{SrFeO}_{2.5}(\text{SFO2.5})</math>薄膜を<math>\text{DyScO}_3</math>基板上へ堆積させたヘテロ構造を作製すると、<math>[010]_{\text{SFO2.5}}</math>軸側は<math>[10-1]_{\text{SFO2.5}}</math>軸側より格子緩和が起こりやすいという異方的な面内格子緩和が起こることを見出した。X線回折測定により、この異方的な格子緩和は膜厚が50 nm以上の薄膜で起こり、さらに、走査透過型電子顕微鏡(STEM)観察からは、格子緩和に伴って格子欠陥や転位が導入されることを明らかにした。<math>\text{SFO2.5}</math>は<math>\text{FeO}_6</math>八面体と<math>\text{FeO}_4</math>四面体が積層したブラウンミレライト構造であるが、この層状構造に起因する異方的な熱膨張がヘテロ構造界面での格子ミスマッチの違いを生じさせ、特異な格子緩和を引き起こしていることを解明した。</p>			
<p>2. <math>\text{SrFeO}_{2.8}</math> 薄膜におけるストレイン効果による金属-絶縁体転移温度の上昇</p> <p>酸素欠損ペロブスカイト<math>\text{SrFeO}_{2.8}(\text{SFO2.8})</math>バルク試料は室温では酸素欠損配列が秩序化し<math>\text{FeO}_6</math>八面体と<math>\text{FeO}_5</math>ピラミッドが規則配列している構造であるが、温度を下げると約70 KでFeの電荷不均化を伴う金属-絶縁体転移を示す。ところが、この<math>\text{SFO2.8}</math>を薄膜で<math>\text{SrTiO}_3</math>基板上へ成膜すると、格子ミスマッチにより引っ張りストレインを受け、バルク試料よりはるかに高温の620 Kで金属-絶縁体転移を示すことを見出した。メスバウアー分光及び放射光による核共鳴前方散乱測定により、この<math>\text{SFO2.8}</math>薄膜の金属-絶縁体転移のメカニズムがバルク試料と同様にFeの電荷不均化によるものであることを解明した。このような金属-絶縁体転移温度の大幅な上昇は、ヘテロ構造化により引っ張りストレインが導入されたことで、FeとOの配位環境の自由度が変化したためだと考えられる。</p>			
<p>3. 酸素欠損ペロブスカイトヘテロ接合界面における特異な構造及び室温での酸素イオン伝導</p> <p>酸素欠損配列が秩序化したブラウンミレライト構造は大きさの異なる<math>\text{FeO}_6</math>八面体と<math>\text{FeO}_4</math>四面体が隣接しており、等しい大きさの八面体から構成された酸素欠損のないペロブスカイト構造とのヘテロ接合を作製した場合、どのような界面構造となるのかは非常に興味深い。本研究では、ブラウンミレライト構造<math>\text{SFO2.5}</math>とペロブスカイト構造<math>\text{DyScO}_3</math>のヘテロ構造を作製し、その界面構造をSTEM観察により詳細に解析を行ったところ、ヘテロ接合界面において、酸素欠損がランダムな高温安定相が中間遷移相として形成されることを見出した。この酸素欠損配列がランダムな高温安定相はイオン伝導性を示すことが知られており、ヘテロ構造化によってそのようなイオン伝導を示す相が室温で安定化されたことになる。実際、イオン伝導特性評価を行った結果、このヘテロ接合界面での中間遷移相で酸素イオン伝導が起こっていることを実証した。これは「界面イオン伝導」によって酸素イオン伝導の低温化を実現したとも捉えることもできるものである。</p>			

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、酸素欠損を含んだ遷移金属酸化物薄膜のヘテロ構造化による構造や物性の変化について研究を行ったものである。酸素欠損を含んだペロブスカイト酸化物では異なる多面体構造が存在するため、ヘテロ構造化によって各々の遷移金属イオンの酸素配位環境が受ける影響も大きく異なり、それに伴う物性変化も酸素欠損のない化合物と比べると大きくなることが期待される。しかしながら、試料作製と原子レベルでの構造評価の困難さから、そのような視点からの研究はこれまではほとんど行われておらず、本研究はそのような未踏の領域を切り開いたものである。

ブラウンミレライト構造 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 薄膜を $\text{DyScO}_3$ 基板上へ堆積させたヘテロ構造の研究では、膜厚に応じて構造や物性の振舞いが大きく変化することを見出した。ブラウンミレライト構造では $\text{FeO}_6$ 八面体と $\text{FeO}_4$ 四面体の積層構造を反映して異方的な熱膨張が起こるが、膜厚が厚い場合には面内の一軸方向の弾性エネルギーが増大し、転位や積層欠陥が発生し、異方的な格子緩和が起こる。この結果は、酸素欠損のある遷移金属酸化物薄膜の特異的な構造変化がヘテロ接合で生じることに加えて、このような変化が薄膜作成過程での格子ミスマッチにも大きく依存することを見出したものである。また、ブラウンミレライト構造 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 薄膜を $\text{ScO}_6$ 八面体からなるペロブスカイト構造 $\text{DyScO}_3$ 基板上へ成膜すると、ヘテロ構造界面に中間遷移相が形成されることも見出した。この中間遷移相は、酸素欠損が無秩序配列した $\text{SrFeO}_{2.5}$ の高温安定相であり、イオン伝導を示すことが知られている。実際にこのヘテロ構造界面の中間遷移相が室温においても酸素イオン伝導性を示すことを明らかにし、界面イオン伝導とも呼べる現象が起こっていることを実証した。本研究の結果は、酸素欠損を含んだ遷移金属酸化物のヘテロ構造において新規な物性発現の可能性を示すと共に、現在注目を集めている中低温での高い酸素イオン伝導を示す材料の開発にも重要な知見を与えている。一方、 $\text{SrFeO}_{2.8}$ 薄膜を $\text{SrTiO}_3$ 基板上に成膜したヘテロ構造の研究においては、引っ張り歪みの導入により $\text{SrFeO}_{2.8}$ の金属-絶縁体転移温度をバルク試料の70 Kから室温以上の620 Kまで上昇させることに成功している。酸素欠損を含んだペロブスカイト構造酸化物薄膜では、遷移金属と酸素の配位環境へのストレイン効果が顕著に表れ、電荷不均化転移温度がバルクでの場合よりもはるかに高くなったと結論している。高温での核共鳴前方散乱など、新しい実験にも取り組み、この特異な現象の起源を解明している。

以上の一連の研究成果は、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ を題材として、酸素欠損ペロブスカイト構造遷移金属酸化物のヘテロ構造化による構造や物性の変化を明らかにしたものであり、ヘテロ構造界面での酸素原子位置及び酸素欠損配列の秩序性というミクロスコピックな構造を制御することでマクロスコピックな物性の制御が可能であることを実証している。また、酸素欠損を含んだ遷移金属酸化物の物性の変化が非常に大きいものであり、さらに、ヘテロ構造界面での酸素イオン伝導のような実用上も重要な特性発現へと繋がることを示した点でも非常に意義のあるものである。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年1月13日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日：                      年                      月                      日以降